

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Takeshi KUSUDOU, et al.

SERIAL NO: 09/703,718

FILED: November 02, 2000

FOR: CERAMIC-MOLDING BINDER

GAU: 1755

EXAMINER:

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	11-320936	November 11, 1999
JAPAN	2000-169122	June 06, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

William E. Beaumont

Registration Number 30.69
Registration No. 24,618



22850

09/103,718

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年11月11日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第320936号

出 願 人

Applicant (s):

株式会社クラレ

RECEIVED
JAN 25 2001
JPO

2000年10月20日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3086115

【書類名】 特許願

【整理番号】 360698AP00

【提出日】 平成11年11月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 35/00

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 楠藤 健

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 赤沢 敏幸

【特許出願人】

 【識別番号】 000001085

 【氏名又は名称】 株式会社クラレ

 【代表者】 松尾 博人

 【電話番号】 03-3277-3182

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008198

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミックス成形用バインダー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エチレン単位を 2 ～ 1 9 モル%含有し、重合度 2 0 0 ～ 2 0 0 0、けん化度 8 0 ～ 9 9. 9 9 モル%であり、かつカルボン酸およびラクトン環を 0. 0 2 ～ 0. 4 モル%含有するビニルアルコール系重合体を主成分とするセラミックス成形用バインダー。

【請求項 2】 カルボン酸およびラクトン環の含有量が下記の式 (I) を満足する請求項 1 記載のビニルアルコール系重合体を主成分とするセラミックス成形用バインダー。

$$-1.94 \times 10^{-5} \times P + 0.044 \leq \text{含有量} \leq -1.39 \times 10^{-4} \times P + 0.42 \quad (I)$$

{ここで、含有量(単位:モル%)はカルボン酸およびラクトン環の含有量を示し、Pはビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度を表す。}

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載のビニルアルコール重合体を、セラミックス粉末 1 0 0 重量部に対し 0. 1 ～ 2 0 重量部含有するセラミックス成形用組成物。

【請求項 4】 請求項 3 記載のセラミックス成形用組成物の水系混練物を乾燥して得られる顆粒を成形することを特徴とするセラミックス成形物の成形方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セラミックス成形用バインダーに関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

セラミックスは、近年その諸特性を生かして電子材料、磁性材料、光学材料、高温材料など幅広い用途に用いられている。これら種々の用途から、物性・形状などの様々な面での改良が要望されている。例えば、熱的、電氣的、機械的性質などの点では、より緻密で均質な製品が望まれている。また、機械部品、電機部

品などの分野では、より複雑な形状の製品およびより大型の製品が望まれていた。一方、近年では、特に電気製品の小型化により、その部品も従来よりさらに複雑な形状で小型のものも望まれるようになりつつある。これらの要望の実現のために、原料セラミックス粉体の面からも成形方法の面からも種々の検討がなされている。

【0003】

従来、セラミックス製品の熱的・電氣的・機械的・光学的諸性質を改善する方法として原料粉末の純度を上げる方法あるいは微細な粒径の粉末を用いる方法が提案されている。これらの方法を用いた場合には、成形面から考えると原料不純物に由来する可塑性物質の減少あるいは粒子表面積の増大を招き、より多量の有機バインダーが必要とされる。

【0004】

また、製品の大型化あるいは複雑化を成形面から考えると成形体（未焼結品）の取扱い時あるいは加工時に、より強度が高い成形体であることが必要とされる。さらに、近年の製品の複雑化・小型化に伴い、これまで以上に成形性および成形体強度が求められている。特に、形状が複雑で小型の成形体を成形する際あるいは成形体を取扱う際には、A) 成形しにくく、成形体の一部がかけやすくなる、B) 成形体自身が非常に脆くなり取り扱いにくいなどの問題があった。従来技術ではこのような場合、有機バインダーの添加量を増す方法を採用している。しかしながら、原料粉末に対する有機バインダーの添加量を増すことは、下記の点で問題がある。

①脱バインダー操作における問題

成形体は焼結に先立って脱バインダー操作を行うが、この時有機バインダー量が多いと発熱量・分解ガス量が多くなるため、爆裂などによる割れを生じるおそれがあり、脱バインダーに長時間を必要とする。

②不純物などの混入の問題

有機バインダーの多量の添加は不純物の混入あるいは成形物焼成後の炭化残さの増大を招くことがあり、かかる場合には製品純度を低下させる。

③寸法精度の問題

有機バインダー量が増すと、成形体を焼成した場合の収縮率が大きくなり、寸法精度の低下を招く。

これらの問題点を解決するために種々のバインダーが検討されているが、低添加量で高強度、高密度、高均質性の成形体を与えるバインダーは数が少ない。例えば、特公昭 6 3 - 4 4 7 0 9 では、特定の疎水基および親水基を有するビニルアルコール系重合体（以下「PVA」と略記する）を用いた例が、特公平 6 - 6 5 0 4 や特開平 7 - 2 9 6 6 1 9 では、特定の単量体単位を有するビニルアルコール系重合体を用いた例などが挙げられる。いずれの例も低添加量で、混和性が良好で強度などの性能も従来のバインダーと比較して向上しているが、特にプレス成形において、とりわけ複雑な小型製品を成形する際には、依然として十分満足しうる性能とは言い難いのが現状である。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記①～③の問題が生じない低添加量で、特に、小型製品を成形する際の成形性や成形体を取り扱う際に上記 A) および B) の問題が生じない成形性や得られた成形体の取扱い性などに優れたセラミックス成形用バインダーを提供するものである。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる問題点を解決するために鋭意検討した結果、エチレン単位を 2 ～ 1 9 モル%含有し、重合度 2 0 0 ～ 2 0 0 0、けん化度 8 0 ～ 9 9. 9 9 モル%であり、かつカルボン酸およびラクトン環を 0. 0 2 ～ 0. 4 モル%含有するビニルアルコール系重合体を主成分とするものをセラミックス成形用バインダーとして用いた場合、少量の使用で、種々の成形方法、とりわけプレス成形において、特に複雑な形状の小型製品を成形する際の成形性に優れ、得られた成形体の取扱い性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。本発明のバインダーを用いた成形体はバインダー量が少量であるため、成形体を焼成した場合焼成による収縮率が小さく寸法精度が良い、焼成後の密度が高く品質が良いなどセラミックス製品として非常に多くの優れた性能を有している。

【0007】

【発明の実施形態】

本発明に用いるPVAは、エチレン単位を2～19モル%含有し、重合度200～2000、けん化度80～99.99モル%であり、かつカルボン酸およびラクトン環を0.02～0.4モル%含有するビニルアルコール系重合体である。

【0008】

本発明に用いるPVAは、エチレン単位を有していることが必須である。エチレンの含有量としては、2～19モル%であることが必須であり、2.5～15モル%が好ましく、3～10モル%がさらに好ましく、3.5～7モル%が特に好ましい。エチレン単位が2モル%未満の場合には、本発明の効果が得られず、エチレンの含有量が19モル%より多い場合には、水溶性が低下する。

【0009】

本発明に用いるPVAのエチレンの含有量は、該PVAの前駆体であるエチレン含有ポリビニルエステルのプロトンNMRから求めた。すなわち、得られたポリビニルエステルをn-ヘキサン/アセトンで再沈精製を3回以上十分に行った後、80℃減圧乾燥を3日間して分析用のポリビニルエステルを作成した。該ポリマーをDMSO-D₆に溶解し、500MHzのプロトンNMR（JEOL GX-500）を用いて80℃で測定した。ビニルエステルの主鎖メチンに由来するピーク（4.7～5.2ppm）とエチレン、ビニルエステルおよび第3成分の主鎖メチレンに由来するピーク（0.8～1.6ppm）を用いてエチレンの含有量を算出した。

【0010】

本発明に用いるPVAでは、エチレン単位を含有し、カルボン酸およびラクトン環を含有することが必須であるが、カルボン酸およびラクトン環の合計含有量が、ある特定の範囲内にある場合、特に性能が向上する。その含有量の範囲としては、0.02～0.4モル%であり、0.022～0.37モル%が好ましく、0.024モル%～0.33モル%がより好ましく、0.025～0.3モル%が特に好ましい。カルボン酸およびラクトン環の合計含有量が0.02モル%

未満の場合には、水溶液の低温での粘度安定性や高濃度水溶液の粘度安定性が低下し、ゲル化する場合がある。また、0.4モル%を越える場合には、プレス成形の際に金型が汚れ易くなるので好ましくない。

【0011】

さらに本発明に使用するPVAが下記の式(I)を満足するカルボン酸およびラクトン環の合計含有量である場合に、本発明の効果は著しく向上することを見出した。

【0012】

$$-1.94 \times 10^{-5} \times P + 0.044 \leq \text{含有量} \leq -1.39 \times 10^{-4} \times P + 0.42 \quad (\text{I})$$

{ここで、含有量(単位:モル%)はカルボン酸およびラクトン環の含有量を表し、Pはビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度を表す。}

【0013】

カルボン酸およびラクトン環を導入する方法としては、①酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体とカルボン酸およびラクトン環を生成する能力を有する単量体とを共重合して得られたビニルエステル系重合体をアルコールあるいはジメチルスルホキシド溶液中でけん化する方法、②メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸などのカルボン酸を含有するチオール化合物の存在下で、ビニルエステル系単量体を重合した後それをけん化する方法、③酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体を重合する際に、ビニルエステル単量体およびビニルエステル重合体のアルキル基への連鎖移動反応を起こし、高分岐ビニルエステル系重合体を得た後にけん化する方法、④エポキシ基を有する単量体とビニルエステル系単量体との共重合体をカルボキシル基を有するチオール化合物と反応させた後けん化する方法、⑤PVAとカルボキシル基を有するアルデヒド類とのアセタール化反応による方法などが挙げられる。

【0014】

カルボン酸およびラクトン環を生成する能力を有する単量体としては、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸または無水マレイン酸等に由来するカルボキシル基を有する単量体、(メタ)アクリル酸およびその塩、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロ

ピル、(メタ)アクリル酸 i-プロピルなどの(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド誘導体類などが挙げられる。

【0015】

PVA中のカルボン酸およびラクトン環の含有量はプロトンNMRのピークから求めることができる。次にその測定方法を説明する。けん化度99.95モル%以上に完全にけん化後、十分メタノール洗浄を行い、次いで90℃減圧乾燥を2日間して分析用のPVAを作成した。上記①の場合、分析用PVAをDMSO-d₆に溶解し、500MHzのプロトンNMR(JEOL GX-500)を用いて60℃で測定した。アクリル酸、アクリル酸エステル類、アクリルアミドおよびアクリルアミド誘導体類の単量体単位は、主鎖メチンに由来するピーク(2.0ppm)を用いて、メタクリル酸、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミドおよびメタクリルアミド誘導体の単量体単位は、主鎖に直結するメチル基に由来するピーク(0.6~1.0ppm)を用いて、常法により含有量を算出した。フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸または無水イタコン酸等に由来するカルボキシル基を有する単量体単位は、作成した分析用のPVAをDMSO-d₆に溶解後トリフルオロ酢酸を数滴加え、500MHzのプロトンNMR(JEOL GX-500)を用いて60℃で測定した。定量は、4.6~5.2ppmに帰属されるラクトン環のメチンピークを用いて常法により含有量を算出した。上記②および④の場合、硫黄原子に結合するメチレンに由来するピーク(2.8ppm)を用いて含有量を算出した。③の場合は、作成した分析用PVAをメタノール-d₄/D₂O=2/8に溶解し、500MHzのプロトンNMR(JEOL GX-500)を用いて80℃で測定した。末端カルボン酸もしくはそのアルカリ金属塩のメチレン由来ピーク(下記化1および化2)は2.2ppm(積分値A)および2.3ppm(積分値B)に帰属し、末端ラクトン環のメチレン由来ピークは(下記化3)は2.6ppm(積分値C)、ビニルアルコール単位のメチン由来ピークは3.5~4.14ppm(積分値D)に帰属し、下記の式(II)でカルボン酸およびラクトン環の含有量を算出する。ここでΔはエチレン単量体単位の変性度(モル%)を表す。

【0016】

カルボン酸およびラクトン環の含有量（モル％）

$$= 50 \times (A + B + C) \times (100 - \Delta) / (100 \times D) \quad (II)$$

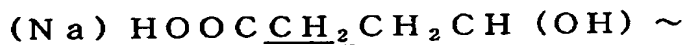
【0017】

【化1】



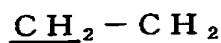
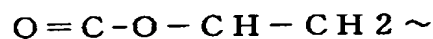
【0018】

【化2】



【0019】

【化3】

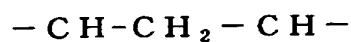


【0020】

⑤の場合、作成した分析用PVAをDMSO-d6に溶解し、500MHzのプロトンNMR（JEOL GX-500）を用いて60℃で測定した。アセタール部分のメチンに由来するピーク4.8～5.2ppm（下記化4）を用いて、常法により含有量を算出した。

【0021】

【化 4】



(ここで X は炭素数 0 ～ 10 のアルキル基を表す。)

【0022】

本発明に用いる PVA のけん化度は、80 モル% 以上であり、好ましくは 83 モル% 以上、さらに好ましくは 85 モル% 以上である。けん化度が 80 モル% より低い場合、PVA の水溶性が低下する場合があります、PVA が本来有するバインダー力が低下し、成形物の強度が低下する。けん化度の上限は 99.99 モル% 以下であり、好適には 99.95 モル% 以下である。

【0023】

本発明に用いる PVA の粘度平均重合度（以下「重合度」と略記する）は、200 ～ 2000 が好ましく、250 ～ 1950 がより好ましく、300 ～ 1900 が特に好ましい。重合度が 100 未満の場合には、成形体が脆くなるために好ましくなく、重合度が 2000 より大きい場合には、水溶液粘度が高くなり、バインダーとして使用しにくくなる。

【0024】

本発明に用いる PVA の製法としては、カルボン酸およびラクトン環を生成しうる単量体、ビニルエステル系単量体およびエチレンを共重合したビニルエステル系重合体、またはメルカプト酢酸や 3-メルカプトプロピオン酸などのカルボン酸を含有するチオール化合物存在下ビニルエステル系単量体とエチレンを共重合したビニルエステル系重合体、またはビニルエステル系単量体とエチレンを共重合するに際し、ビニルエステル系単量体およびビニルエステル系重合体のアル

キル基への連鎖移動反応を起こした高分岐ビニルエステル系重合体などを、アルコールあるいはジメチルスルホキシド溶液中でけん化する方法などの公知の方法が挙げられる。またはエポキシ基を有する単量体とビニルエステル系単量体およびエチレンとの共重合体をカルボキシル基を有するチオール化合物と反応させた後けん化する方法や、ビニルエステル系単量体およびエチレンを共重合し、けん化して得られたビニルアルコール系重合体を、カルボキシル基を有するアルデヒド類とのアセタール化反応による方法などが挙げられる。

ビニルエステル系単量体としては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどが挙げられるが、その中でも酢酸ビニルが好ましい。

【 0 0 2 5 】

本発明に用いる P V A 系重合体は、本発明の効果を損なわない範囲で、共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合したものでもよい。エチレン性不飽和単量体としては、アクリルアミド、炭素数 1 ～ 1 8 の N - アルキルアクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、2 - アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその 4 級塩などのアクリルアミド類；メタクリルアミド、炭素数 1 ～ 1 8 の N - アルキルメタクリルアミド、N, N - ジメチルメタクリルアミド、2 - メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその 4 級塩などのメタクリルアミド類；N - ビニルピロリドン、N - ビニルホルムアミド、N - ビニルアセトアミドなどの N - ビニルアミド類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル類；炭素数 1 ～ 1 8 のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；トリメトキシビニルシランなどのビニルシラン類、酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、トリメチルー（3 - アクリルアミド - 3 - ジメチルプロピル） - アンモニウムクロリド、アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸などが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

共重合の方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の方法が挙げられる。その中でも、無溶媒あるいはアルコールなどの溶媒中で重合する塊状重合法や溶液重合法が通常採用され、高重合度のものを得る場合には、乳化重合法が採用される。溶液重合時に溶媒として使用されるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールなどの低級アルコールが挙げられる。共重合に使用される開始剤としては、例えば、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル、2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）、2，2'-アゾビス（4-メトキシ-2，4-ジメチルバレロニトリル）、過酸化ベンゾイル、 n -プロピルパーオキシカーボネートなどのアゾ系開始剤または過酸化物系開始剤などの公知の開始剤が挙げられる。重合温度については特に制限はないが、 $-30 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲が適当である。

【 0 0 2 7 】

得られたビニルエステル系重合体は公知の方法によってけん化される。例えば、アルコール、場合によっては含水アルコールに溶解した状態でけん化される。けん化反応に使用されるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコールなどの低級アルコールが挙げられ、メチルアルコールが特に好適に使用される。けん化反応に使用されるアルコールには、40重量%以下であれば、アセトン、酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステル、ベンゼン等の溶剤を含有していてもよい。けん化反応に用いられる触媒としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、ナトリウムメチラートなどのアルカリ触媒、あるいは鉱酸などの酸触媒が用いられる。けん化反応の温度については特に制限はないが、 $20 \sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲が適当である。けん化反応の進行に伴って、ゲル状生成物が析出してくる場合には、その時点で生成物を粉碎し、洗浄後、乾燥することにより、本発明に用いるPVAが得られる。

【 0 0 2 8 】

本発明のセラミックス成形用バインダーの特性が発揮される成形方法としては、プレス成形、押し出し成形、テープ成形、泥漿鑄込成形などの、水系混練物を成形工程として持つ成形方法が挙げられる。ここで言う水系混練物とは、原料粉

末と、水とバインダーからなり、必要に応じて解膠剤・可塑剤・滑剤などが添加された系である。また、必要に応じてPVAの溶解に問題にならない範囲で有機溶媒が存在してもよい。

【0029】

成形方法の中でも、水系混練物を適当な粒径の顆粒状に乾燥させ、これを適当な型材に供給し、加圧して成形するプレス成形が非常に効果的である。

【0030】

本発明に用いられるPVAの添加量は、セラミックス粉体の種類、成形方法、成形物の形状などにより異なるが、通常、セラミックス粉体100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.2～15重量部である。

【0031】

本発明には、本発明に用いるPVAをバインダーとして用いることに特徴があるが、解膠剤、潤滑剤などと併用してもよい。解膠剤としては通常用いられているものが使用できる。例えば無機解膠剤としては磷酸ソーダ、苛性ソーダ、クエン酸ソーダ等、有機解膠剤としてはアミン類、ピリジン、ピペリジン、ポリアクリル酸の金属塩あるいはアンモニウム塩、スチレンあるいはイソブテンと無水マレイン酸の共重合物の金属塩あるいはアンモニウム塩、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等が挙げられる。一方、可塑剤としてはグリコール類、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリオールなどが使用される。滑剤としては通常用いられるもので、例えばみつろう、木ろう等天然ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、低分子ポリエチレン及びその誘導体等合成ワックス、ステアリン酸、ラウリル酸等脂肪酸、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等脂肪酸の金属塩、マレイン酸イミド、ステアリン酸アミド等脂肪酸アミド、ポリエチレングリコール等が挙げられ、これらが水系分散体になっていてもよい。

【0032】

また、本発明に用いられるPVAと併用して用いられるバインダーは、本発明の効果を損なわない範囲では何ら限定されない。例えば、各種澱粉類およびそれらの誘導体、各種糖類およびそれらの誘導体、ゴム類、可溶性蛋白質、セルロー

ス誘導体や、合成高分子として、PVA、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、イソブテンー無水マレイン酸共重合体やアクリル酸、メタクリル酸およびそれらのエステル化物の単独あるいは共重合物、水系分散体としてエチレン、プロピレンなどのオレフィン、ブタジエン、イソプレンなどのジオレフィン、酢酸ビニルなどのビニルエステル、ラウリルビニルエーテルなどのビニルエーテル、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらのエステル、スチレンなど単量体の一種または二種以上からなるポリマーの水系分散体などを用いることができる。

【0033】

本発明に用いるPVAが適応できるセラミックス粉末としては、セラミックス製造に使用されうる金属または非金属の酸化物または非酸化物の粉末が挙げられる。また、これらの粉末の組成は単一組成、化合物の状態のものを単独または混合して使用してもさしつかえない。なお、金属の酸化物または非酸化物の構成元素はカチオンまたはアニオンともに単元素でも複数の元素から成り立ってもよく、さらに酸化物または非酸化物の特性を改良するために加えられる添加物を含む系についても本発明に使用することができる。具体的には、Li、K、Mg、B、Al、Si、Cu、Ca、Br、Ba、Zn、Cd、Ga、In、ランタノイド、アクチノイド、Ti、Zr、Hf、Bi、V、Nb、Ta、W、Mn、Fe、Co、Ni等の酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物、硫化物等が挙げられる。また、通常複酸化物と称される複巢の金属元素を含む酸化物粉末の具体的なものを結晶構造から分類すると、ペロブスカイト型構造をとるものとして NaNbO_3 、 SrZrO_3 、 PbZrO_3 、 SrTiO_3 、 BaZrO_3 、 PbTiO_3 、 BaTiO_3 等が、スピネル型構造をとるものとして MgAl_2O_4 、 ZnAl_2O_4 、 CoAl_2O_4 、 NiAl_2O_4 、 MgFe_2O_4 等が、イルメナイト型構造をとるものとしては MgTiO_3 、 MnTiO_3 、 FeTiO_3 等が、ガーネット型構造をとるものとしては $\text{GdGa}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_6\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。

【0034】

本発明に用いるPVAは、上記セラミックス粉末の粒径および形状によらず有効であるが、粉末の粒径が微細になるにつれて造粒上の問題が重要になることから特に 20μ 以下の平均粒子径を有する粉末に対してその有効性がより一層発揮される。

これらのセラミックス粉末のうち、酸化物粉末とりわけ電子材料、磁性材料、

光学材料、高温材料等を製造するための金属酸化物粉末に対して本発明に用いられる P V A 系重合体が好適に使用される。

また、シート成形後高温で熱処理することにより、金属または非金属の酸化物または非酸化物になりうる前駆体にも本発明に用いる P V A 系重合体を好適に使用することができる。上記前駆体としては、たとえば、金属または非金属のアルコール、およびそれらから加水分解して得られる水酸化物のゾル、水ガラスから得られるシリカゾル等、および塩基性塩化金属塩、硫酸、硝酸、ギ酸、酢酸等の金属塩などが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

【実施例】

以下に本発明を実施例および比較例により詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。なお実施例および比較例において「部」および「%」は特に断りのない限り重量基準を意味する。

【 0 0 3 6 】

重合体 A ~ I

表 1 に示す重合体をそれぞれ得た。

P V A 中のビニルエステル単位、ビニルアルコール単位の含量およびその他の単量体単位は、5 0 0 M H z ^1H -NMR により定量した。 ^1H -NMR 測定時の P V A 系重合体の溶媒は重水素化 D M S O を用いた。

P V A 系重合体の重合度は下記の方法で測定した。

【 0 0 3 7 】

(1) 粘度平均重合度

ビニルアルコール系重合体の重合度（粘度平均重合度）は、J I S - K 6 7 2 6 に準じて測定した。すなわち、P V A 系重合体を再けん化し、精製した後、3 0 °C の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ から次式により求めた粘度平均重合度 (P) で表す。

$$P = ([\eta] \times 10^3 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

【 0 0 3 8 】

【表 1】

重合体 No.	ビニルアコ-ル単位 (%)	ビニルエステル単位 (%)	エチン単位 (%)	カルボン酸および ラクトン単位(%)	けん化度 (%)	重合度
重合体 A	94.0	1.4	4.5	0.05	98.5	1550
重合体 B	90.0	5.4	4.5	0.05	94.3	1550
重合体 C	93.9	1.5	4.5	0.06	98.4	1320
重合体 D	88.8	6.6	4.5	0.06	93.1	1320
重合体 E	93.1	1.3	5.5	0.10	98.6	540
重合体 F	92.0	0.7	7.0	0.30	99.2	510
重合体 G	84.0	11.3	4.5	0.15	88.2	1480
重合体 H	95.0	1.4	3.5	0.05	98.5	1950
重合体 I	91.0	1.7	7.0	0.30	98.2	330

【0039】

比較重合体 J ～ S

表 2 に示す比較重合体をそれぞれ得た。

【0040】

【表 2】

比較重合体NO	ビニルアルコール単位 (モル%)	ビニルエステル単位 (モル%)	その他の単量体単位 ^{a)} (モル%)	けん化度 (モル%)	重合度
比較重合体J	88.0	12.0	なし	88.0	550
比較重合体K	98.5	1.5	なし	98.5	550
比較重合体L	75.5	24.5	なし	75.5	550
比較重合体M	88.0	12.0	なし	88.0	1750
比較重合体N	98.5	1.5	なし	98.5	1750
比較重合体O	92.3	0.7	Veova-10 4.0 IA 3.0	99.2	460
比較重合体P	60.3	29.5	AAC 10.2	67.1	256
比較重合体Q	66.7	29.8	AAC 3.5	66.0	310
比較重合体R	69.6	13.9	HDO 16.5	83.4	265
比較重合体S	58.6	25.0	5-ヘプテン-1-オール 15.4 IA 1.0	70.1	285

a) Veova-10: 合計炭素数 10 の分岐状脂肪酸ビニルエステル (シェール化学製)

IA : イタコン酸

AAC : 酢酸アリル

HDO : 5-ヘプテン-1,2-ジオール

【0041】

実施例 1

マグネタイト (Fe_3O_4) 100部および水60部、をボールミルに入れ、90時間粉碎した後、重合体1の水溶液を固形分で1.8部添加し粉体と均一に混合した(スラリー濃度55%)。このスラリーを噴霧乾燥により造粒し、顆粒(粒径 $100 \pm 20 \mu$)を得た。この顆粒を用いて、幅20mm、長さ100mm、厚さ10mmの直方体を金型でプレス成形(1.2 t/cm^2)した。また、以

下の図 1（側面図）および図 2（上面図）に示す形状のグリーン成形体を金型でプレス成形（ 2.0 t/cm^2 および 1.5 t/cm^2 ）した。評価結果を表 3 に示す。

【0042】

実施例 2～9

実施例 1 のバインダーの代わりに重合体 B～I を用いる以外は実施例 1 と同様にして成形物を得た。評価結果を表 3 に示す。

【0043】

比較例 1～10

実施例 1 のバインダーの代わりに比較重合体 J～S を用いる以外は実施例 1 と同様にして成形物を得た。評価結果を表 3 に示す。

【0044】

成形物の評価方法を下記に示す。

（1）成形体強度（タフネス）

成形体強度（タフネス）は、直方体の成形体を用いて、特公平 6 - 6 5 0 4 と同様の方法により、三点曲げ試験にて行い、成形体が折れるのに必要なエネルギー（タフネス）を S・S カーブの面積から求めた。

【0045】

（2）成形性

プレス性は、図 1 および図 2 に示すグリーン成形体を 100 個プレス成形した際に、完全な形で得られず、製品の一部がかけている成形体の個数で判断した。なお、以下に示す記号を表 3 に示す。

◎：なし

○：2 個以内

△：3～5 個

×：6 個以上

金型汚れは、プレス成形で成形体を 100 個成形した後の金型の汚れの状態を判断した。なお、以下に示す記号を表 3 に示す。

◎：汚れなし

○：ほとんど汚れていないが、汚れた部分は比較的簡単にふき取りできる

△：汚れているがはっきり分かるが、比較的簡単にふき取りできる

×：汚れが激しく、ふき取りにくい

(2) 成形体の取扱い性

成形体の取扱い性は、正常に得られた成形体 5 0 個をピンセットで摘み上げた時の成形体の脆さで判断した。なお、図 1 の側面図で、上側側面部の 1 m m 幅の部分をピンセットで摘み上げて評価した。

◎：ピンセットで摘み上げても破損しない

○：ピンセットで摘み挙げた際に、破損した個数が 1 個

△：ピンセットで摘み挙げた際に、破損した個数が 2 ～ 5 個

×：ピンセットで摘み上げた際に、6 個以上破損した

【 0 0 4 6 】

【表 3】

実施例 および 比較例	重合体 No.	成形体強 度(77℃)	成形圧力(2.0t/cm ²)			成形圧力(1.5t/cm ²)		
			成形性		取扱い性	成形性		取扱い性
			プレス性	金型汚れ		プレス性	金型汚れ	
実施例 1	A	9.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 2	B	9.7	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 3	C	8.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 4	D	8.6	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 5	E	8.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 6	F	8.3	○	○	○	○	○	○
実施例 7	G	8.4	○	○	○	○	○	○
実施例 8	H	10.2	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例 9	I	7.9	○	○	○	○	○	○
比較例 1	J	1.0	×	×	×	×	△	×
比較例 2	K	0.9	×	△	×	×	○	×
比較例 3	L	1.1	×	×	×	×	△	×
比較例 4	M	1.2	×	×	×	×	△	×
比較例 5	N	1.1	×	△	×	×	○	×
比較例 6	O	7.6	△	×	△	×	△	×
比較例 7	P	5.2	△	×	△	×	△	×
比較例 8	Q	2.9	△	×	△	×	△	×
比較例 9	R	6.1	△	×	△	×	△	×
比較例 10	S	5.9	△	×	△	×	△	×

成形体強度(77℃)は、比較例 1 の値を 1.0 とした時の相対値

【0047】

表 3 に示すように、比較的単純な形状の成形体においても、従来検討されているバインダーと比較して同等以上の強度が得られるが、本発明では、特に、形状が複雑で小型の製品をプレス成形するに際して、成形性（プレス性および金型汚れ）および取扱い性いずれも従来のものと比較して優れることが明らかである。詳細は明らかではないが、従来のビニルアルコール系重合体は柔軟性が向上しているものもあるが、小型で複雑な成形体を得る際には、ある程度の成形圧力を加えなければ、顆粒の圧力伝搬が必ずしも良好でなく、特に、成形体の細部の末端部分に欠陥が見られプレス性が悪い。成形圧力を高くするとプレス性はやや改善されるものの、金型の汚れが目立つようになり、両者を満足するものではない。

また、グリーン成形体の取扱い性についても必ずしも満足できるものではない。それに対して、本発明に用いるビニルアルコール系重合体は、プレス性および金型の汚れの両者を同時に満足し、グリーン成形体の取扱い性も満足しうるものであり、従来のバインダーと比較して明らかに優れている。

【0048】

【発明の効果】

本発明のバインダーを使用した場合、種々の成形方法、とりわけプレス成形において、特に、複雑で小型の成形体を成形するに際し、その成形性および得られた成形体の取扱い性が、従来のバインダーと比較して優れている。加えて、本発明のバインダーを用いた成形体は、バインダー量が少量であるため、成形体を焼成した場合、焼成による収縮率が小さく、寸法精度が良く、焼結前の取扱いあるいは加工が容易であり、さらに、焼成後の品質が良いなどセラミックス製品として非常に多くの優れた性能を有している。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

グリーン成形体の側面図である。

【図 2】

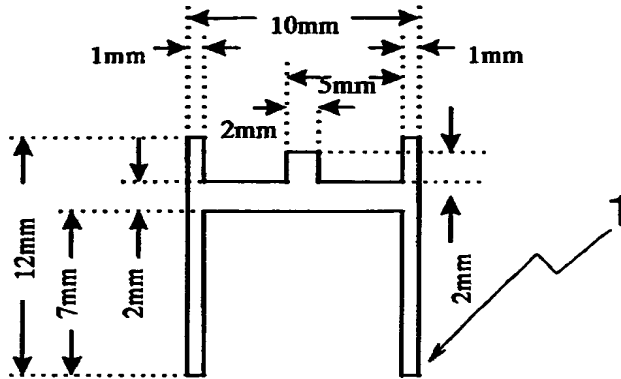
図 1 の上面図である。

【符号の説明】

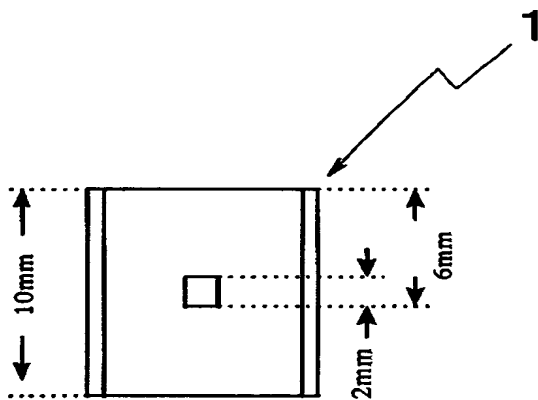
1 グリーン成形体

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 複雑で小型の成形体を成形するに際し、その成形性および得られた成形体の取扱い性が従来のバインダーと比較して優れ、さらに、成形体を焼成した場合、焼成による収縮率が小さく、寸法精度が良い、焼結前の取扱いあるいは加工が容易であり、かつ焼成後の品質が良いセラミックス製品を得ること。

【解決手段】 エチレン単位を 2 ～ 1 9 モル%含有し、重合度 2 0 0 ～ 2 0 0 0 、けん化度 8 0 ～ 9 9 . 9 9 モル%であり、かつカルボン酸およびラクトン環を 0 . 0 2 ～ 0 . 4 モル%含有するビニルアルコール系重合体を主成分とするセラミックス成形用バインダー。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日	1990年 8月 9日
[変更理由]	新規登録
住 所	岡山県倉敷市酒津1621番地
氏 名	株式会社クラレ